

对氨基偶氮苯分光光度法测定大气中的二氧化硫

叶能权 吴翠蓉

(广东省劳动卫生职业病研究所)

大气中二氧化硫的测定方法,目前较多应用以四氯汞钠作吸收液的盐酸付玫瑰苯胺比色法^[1,2]。汞盐吸收液吸收效率高,稳定性也比较好,但是由于吸收液用汞量大,不仅可能对操作人员的健康产生影响,而且分析后的大量含汞废液往往会造成环境的污染。近年来,寻找新的,不用汞盐的吸收液测定大气中的二氧化硫的研究工作越来越引起人们的重视。本文根据有关资料^[3,4],采用乙醇胺作吸收液,以对氨基偶氮苯和甲醛作显色剂测定大气中的二氧化硫,对显色的条件,标准溶液的保存时间,干扰的去除,采样效率等进行了试验,现将结果报告于后。

测 定 方 法

一、原理

大气中的二氧化硫被乙醇胺吸收,在酸性介质中,释放出来的二氧化硫与对氨基偶氮苯及甲醛生成桔红色的染料,根据颜色深浅比色定量。

二、仪器

1. 多孔玻板吸收管。
2. 空气采样器,0—2 升/分。
3. 10 毫升具塞比色管。
4. 72 型分光光度计。

三、试剂

- 1 0.05M 乙醇胺溶液。
2. 0.02% 对氨基偶氮苯溶液 称取0.020克对氨基偶氮苯(*P*-Aminoazobenzene)溶解在20毫升乙醇中,加20毫升4N盐酸,用水稀释到100毫升。此试剂在应用前最好先用乙

醇重结晶。

3. 0.2% 甲醛溶液

4. 0.6% 氨基磺酸溶液,新鲜制备。

5. 二氧化硫标准溶液 称取 0.8 克的亚硫酸钠溶解在 1000 毫升新煮沸的冷蒸馏水中,用标准碘量法标定二氧化硫的准确浓度。然后取适量标定的二氧化硫标准溶液用 0.05 M 乙醇胺稀释为 10 微克/毫升的标准工作液。

四、采样

于多孔玻板吸收管中装 10 毫升 0.05 M 的乙醇胺溶液,以 1.0 升/分的速度采集 15 升空气。

五、分析步骤

从多孔玻板吸收管中取 5.0 毫升样液(含二氧化硫不超过 10 微克)于 10 毫升比色管中,同时取标准工作液(10 微克/毫升)0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 毫升于 10 毫升比色管中,加乙醇胺吸收液至 5 毫升。然后向样品管及标准管加 0.4 毫升 0.6% 的氨基磺酸, 0.4 毫升 0.02% 的对氨基偶氮苯溶液, 0.4 毫升 0.2% 甲醛和 0.8 毫升 6N 盐酸,每加一试剂都摇匀,加水至 10 毫升刻度,摇匀。静置 20 分钟,于 510 毫微米处,用 2 厘米比色杯以试剂空白为参照比色定量。

结 果 与 讨 论

一、最大吸收光谱

二氧化硫与对氨基偶氮苯-甲醛形成的桔红色染料的最大吸收光谱如图 1 所示。从图 1 可见,桔红色染料以试剂空白为参比的

最大吸收波长为 510 毫微米, 因此分析步骤中的比色波长选用 510 毫微米。

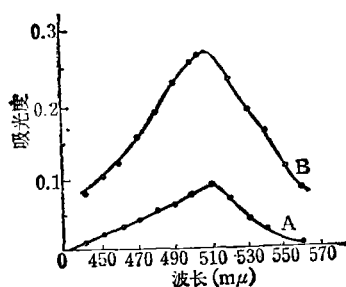


图 1 吸收光谱

A——2.0 μ g SO₂ 对试剂空白
B——6.0 μ g SO₂ 对试剂空白
比色杯 2cm

二、对氨基偶氮苯用量对显色的影响

取 4.0 微克的二氧化硫, 加进不同量的对氨基偶氮苯溶液按分析步骤所示的实验条件下显色, 结果见表 1。

表 1 对氨基偶氮苯对显色的影响 (SO₂ 4.0 μ g)

对氨基偶氮苯 (ml)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5
吸光度	0.115	0.165	0.164	0.160	0.158	0.150

图 1 结果表明, 在分析步骤的实验条件下, 加 0.4—0.8 毫升 0.02% 的对氨基偶氮苯可得到恒定的吸光度。但一般大于 0.6 毫升, 所显颜色过深, 加 0.4 毫升, 所得的标准色列清晰、色调正常。所以确定对氨基偶氮苯的用量为 0.4 毫升。

三、甲醛用量对显色的影响

取 4.0 微克二氧化硫, 加入不同量的甲醛溶液, 按分析步骤显色, 结果见表 2。

表 2 甲醛用量对显色的影响 (SO₂ 4.0 μ g)

甲醛 (ml)	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5
吸光度	0.120	0.168	0.165	0.159	0.150	0.145

图 2 结果表明, 在实验步骤的显色条件下, 加 0.4 毫升 0.2% 甲醛可得到适宜的吸光度, 甲醛用量大, 显色较深, 但试剂空白的颜色也深。

四、酸度对显色的影响

取 4.0 微克二氧化硫, 加对氨基偶氮苯及甲醛后, 加进不同量的盐酸, 按分析步骤显色结果表明, 酸度在 0.2—1.2 N 之间, 吸光度保持恒定。在分析步骤实验条件下 (10 毫升显色液), 加 0.8 毫升 6N 盐酸为适宜。

五、显色的稳定性

取不同量的二氧化硫按分析步骤显色后于不同时间内测定吸光度, 结果表明, 20 分钟可发色完全, 最少 90 分钟内吸光度保持不变。

六、二氧化硫在吸收液中的稳定性

据资料[3]报道, 吸收了二氧化硫的吸收液再继续以 1.0 升/分的速度通气一小时, 二氧化硫无损失, 25 天后吸光度仅下降 1—2%。本文对 10 微克/毫升的标准溶液在不同时间内制备标准曲线, 结果表明, 10 微克/毫升的标准溶液在常温下 10 天内是稳定的, 样品采集后, 当天不测定, 不会影响测定结果。

七、方法的检出限及线性范围

按分析步骤制备的标准曲线如图 2 所示。

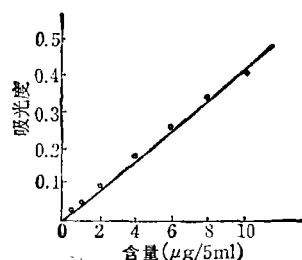


图 2 SO₂ 的标准曲线

波长 510m μ 比色杯 2cm

从图 2 可见, 在 0—10 微克/10 毫升的范围内符合比耳定律。分光光度法是以吸光度 0.02 时的浓度作为检测限, 则本法的检出

限为 0.5 微克/5 毫升,按采样体积 15 升计,最低检出浓度为 0.033 毫克/米³,完全能满足大气中二氧化硫的测定。

八、干扰物的去除

据资料[3、4]介绍,空气中的氨、氯、卤酸、有机酸等对本法无干扰,但当空气中的二氧化氮达 2ppm 时,对本法有干扰。实验表明,二氧化氮 10 微克/5 毫升对 4 微克/5 毫升的二氧化硫产生 14.5% 的干扰。但加了 0.4 毫升 0.6% 的氨基磺酸后,50 微克的二氧化氮对 4.0 微克的二氧化硫的干扰基本上可以排除,因此在分析步骤中,加对氨基偶氮苯

前,必须先加氨基磺酸,防止二氧化氮的干扰。同时资料[3]还报道,空气中若存在硫化氢时对本法也有干扰,但在一般的情况下,硫化氢和二氧化硫不同时存在。若有一些现场共存硫化氢,可在采集二氧化硫的吸收管前面加醋酸铅棉花,就可排除硫化铅的干扰。

九、采样效率

串联两支装有 10 毫升吸收液的多孔玻板吸收管,以 0.5 升/分及 1.0 升/分的速度采集空气 10—15 升,分别测定前后两管二氧化硫的含量,计算采样效率,结果见表 3。

从表 3 结果看出,当空气中二氧化硫的

表 3 SO₂ 的采样效率

样品编号	采样速度 (l/min)	采样体积 (l)	二氧化硫浓度(mg/m ³)		前管采样效率 (%)
			前 管	后 管	
1	0.5	10	1.06	未测出	100.0
2	0.5	10	1.16	未测出	100.0
3	0.5	10	1.40	未测出	100.0
4	0.5	10	1.36	未测出	100.0
5	1.0	15	0.45	未测出	100.0
6	1.0	15	0.04	未测出	100.0
7	1.0	15	0.25	未测出	100.0
8	1.0	15	0.05	未测出	100.0
9	1.0	15	0.21	未测出	100.0
10	1.0	15	1.35	未测出	100.0
11	1.0	15	13.47	0.13	99.0
12	1.0	15	15.87	0.03	99.8
13	1.0	15	15.73	0.05	99.7

浓度在 0.04—15.89 毫克/立方米时,用多孔玻板吸收管,装 10 毫升吸收液,以 1.0 升/分的速度采样,第一管的采样效率接近 100%。完全能满足空气中二氧化硫的采样要求。

小 结

本文提出一个测定大气中二氧化硫新的分光光度法,用乙醇胺取代四氯汞钠作吸收液,避免了汞对环境的污染。方法在 0—10 微克/10 毫升符合比耳定律。检出限为 0.5 微克/5 毫升,若采样 15 升,方法的最低检出浓度为 0.033 毫克/米³。当空气中二氧化硫

浓度在 0.04—15.89 毫克/米³时,以 1.0 升/分的速度采样,第一管的采样效率接近 100%,此法能满足大气中二氧化硫的测定要求。

参 考 文 献

- [1] 大气监测检验方法科研协作组,大气监测检验方法,第 7 页,人民卫生出版社,北京,1979 年。
- [2] 车间监测检验方法科研协作组,车间空气监测检验方法,第 57 页,人民卫生出版社,北京,1979 年。
- [3] Alka, B. and V. K. Gupta, *Analyst*, 108(1284), 374(1983).
- [4] Baveja, A. K. and V. K. Gupta, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 16(1), 67(1983).